

# 飽和脂肪族ケトンの合成

島 尾 一 郎

## Preparation of some Saturated Aliphatic Ketones

Ichiro SHIMAO

Some saturated aliphatic ketones,  $R_2CO$ , were prepared by the reaction between organometallic reagents and nitriles or acid chlorides ( $R$ ; n- and iso-propyl, n-butyl, n- and iso-amyl, and cyclohexyl), and the semicarbazones were derived from their ketones.

### 1. 緒 言

飽和脂肪族対称型ケトン、およびメチルケトン等は相当する酸の塩を乾留することによって<sup>1)</sup>、また酸をトリア上などで熱分解して得られる<sup>2) 3)</sup>。一方非対称型ケトンの合成にはグリニャール試薬等の有機金属試薬と酸誘導体との反応による方法が用いられている<sup>4)</sup>。しかし有機金属試薬を使用する対称型ケトンの合成例は比較的少ない。そこでこの方法によって若干の飽和脂肪族対称型ケトンを合成した。得られたケトンはそれぞれセミカルバゾンとして確認した。

### 2. 実験結果と考察

通常の有機金属試薬のうちでグリニャール試薬は反応性が大きく酸塩化物との反応では第三級のアルコールを生成することが多く、それを用いてケトンを合成するには普通ニトリルとの反応が用いられる。グリニャール試薬に塩化カドミウムを作用して得られるジアルキルカドミウムは反応性が比較的小さく、酸塩化物と反応しケトンを生成する。しかしこのカドミウム化合物はアルキル基が第二級または第三級の場合は不安定なので、これらの時にはグリニャール試薬と塩化亜鉛とから作られるハロゲン化アルキル亜鉛を酸塩化物と反応させてケトンを得る方法が一般に使用されている<sup>4)</sup>。

酸誘導体として実験室で比較的容易に入手できる、n-ブチルおよび iso-アミルではニトリルを、n-および iso-プロピル、n-アミルおよびシクロヘキシルの場合には酸塩化物を作製して、それぞれに適当な有機金属試薬を反応させた。

ニトリルは臭化アルキルとシアン化カリウムを含む

メタノール中で反応させて合成した、Valeronitrile b.p. 138—141°C (収率82%); iso-Capronitrile b.p. 153—5°C (収率65%)。酸塩化物は、n-および iso-酪酸は三塩化リンによって、カプロン酸およびシクロヘキサンカルボン酸では塩化チオニルによって作った、Butyryl chloride b.p. 100—103°C (収率66%); iso-Butyryl chloride b.p. 91—3°C (収率82%); Caproyl chloride b.p. 150—3°C (収率81%); Cyclohexane carbonyl chloride b.p. 74—5°C/20mmHg (収率82%)。

ニトリルあるいは酸塩化物と有機金属化合物との反応によるケトンの合成結果と、それらのセミカルバゾンを表1に示す。

表1…ジアルキルケトン  $R_2CO$  とそのセミカルバゾン  $R_2C=N \cdot NHCONH_2$

R	$R_2CO$			$R_2C=N \cdot NHCONH_2$	
	方法 <sup>a</sup>	b.p. (°C)	収率 <sup>b</sup> (%)	m.p. (°C)	m.p. 文献 値 (°C)
n-Propyl	B	143	82	133~4	133 <sup>5)</sup>
iso-Propyl	C	124	62	158~9	160 <sup>5)</sup>
n-Butyl	A	185	37	88~9	90 <sup>5)</sup>
n-Amyl	B	108/18mm	84	39~41	43 <sup>6)</sup>
iso-Amyl	A	99/18mm	36	79~80	—
Cyclohexyl	C	145/16mm	56	205~6	208 <sup>7)</sup>

- a. A法: グリニャール試薬とニトリル  
B法: ジアルキルカドミウムと酸塩化物  
C法: 塩化アルキル亜鉛と酸塩化物  
b. ニトリルまたは酸塩化物を基準とする。

B法によるときは収率80%以上であるが、第二級ア

ルキル化合物におけるC法では約60%である。A法では、これらのニトリルはCN基の $\alpha$ 位に水素が存在し、これがグリニャール試薬と反応し種々の副生物を生ずるために、収率は36~7%であった。この場合にはむしろニトリルより酸塩化物を作り、次いでB法によるのが良いと思われる。

得られたケトン<sup>8)</sup>はセミカルバジトによりセミカルバゾンとし確認した。これらのセミカルバゾンの主な赤外吸収スペクトルは次の通りである。3640(m); 3350(iso-Pr)(m-w); 3260(m); 2970(m), 2950(Cyclohexyl)(s); 1690(s), 1695と1675(iso-Pr, isoAmyl, Cyclohexyl)(s); 1580(m), 1570(iso-Pr)(m); 1460(m), 1470(iso-Pr)(m), 1455(iso-Pr, Cyclohexyl); 1075(m), 1095(Cyclohexyl)(m), 1060と1020(iso-Pr)(m); 760(w)cm<sup>-1</sup>。

### 3. 実験

パレロニトリル。シアン化カリウム(一級品)29gを水30mlに溶解し、臭化ブチル45.7gおよびメタノール100mlを加え、かきまぜながら約3時間加熱還流する。ついで分留管を用いて分留する、70°C以下の留分を除き、残留物を濃塩化カルシウム溶液で洗い、塩化カルシウムで乾燥し蒸留する。留出物を希塩酸(約13%)で処理して副生したイソニトリルを分解除去し、希アルカリ、水で洗い乾燥し蒸留する、b.p. 138~141°Cの留分22.7gを得る。本品には末だイソニトリルの特異臭があった。

iso-ブチルクロライド。イソ酪酸(b.p. 148~151°C)44gに三塩化リン18mlを滴下し、45~50°Cで1時間反応して蒸留する、b.p. 91~3°Cの留分44gを得る。

シクロヘキサニカルボニルクロライド。グリニャール法でシクロヘキシルクロライドより合成したシクロヘキサニカルボン酸(m.p. 31°C)33gに塩化チオニル35mlを加え2時間加熱還流し、塩化チオニルを留去し、減圧蒸留しb.p. 74~5°C/20mmHgの留分31gを得る。<sup>10)</sup>(文献値 b.p. 179°C: 65~65.5°C/5mmHg)。

6-ウンデカノン。臭化アミル45.3g, マグネシウム7.7g, エーテル100mlより調製したグリニャール試薬を氷水にて冷却し、かきまぜながら無水塩化カドミウム30.3gを加え、さらにベンゼン250mlを加え45分間加熱還流する。再び氷水にて冷却しカプロイルクロライド32.4gを滴下する。2時間70°Cで加熱したのち、内容物を希塩酸で加水分解し不溶物を口過し、有機層を水、希炭酸水素ナトリウム溶液、水の順で洗い硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去し減圧蒸留する。b.p. 106~9°C/18mmHgの留分を34.3g得る。

2,8-ジメチル-5-ノナノン。臭化イソアミル45.7g, マグネシウム7.7g, エーテル150mlよりグリニャール試薬を作り、かきまぜながらイソカプロニトリル27gを滴下し、2時間加熱還流する。ついで希塩酸で分解し上例のように処理し、97~100°C/18mmHgの留分17.2gを得る。

ジシクロヘキシルケトン。エーテル100ml中シクロヘキシルクロライド<sup>11)</sup>20.7gとマグネシウム6.5gを反応させたのち、溶融脱水した塩化亜鉛35gをエーテル150mlに溶解した液をかきまぜながら滴下する。ついで加熱して約2/3容のエーテルを留去しベンゼン100mlを加える。シクロヘキサニカルボニルクロライド29.3gをベンゼン50mlに溶かした液を滴下し55~60°Cで2時間反応する。冷却し希塩酸で加水分解し、水層はベンゼンで抽出したのち、有機層を8%アンモニア水で処理したのち、水、希硫酸、水、希アルカリ、水の順で洗い乾燥し蒸留する。b.p. 143~6°C/16mmHgの留分21.8gを得る(文献値<sup>11)</sup> b.p. 140~1°C/12mmHg)。

6-ウンデカノンセミカルバゾン。ケトン0.5g, セミカルバジド塩酸塩0.4g, ビリジン5.5ml, 水1.5mlを混合し、室温(5~10°C)にて数日間放置し、冷水中に注ぎ、析出する結晶をエーテルに溶解し微量の不溶物を除き、エーテルを留去するとm.p. 39~41°Cの白色結晶0.5gを得た。このセミカルバゾンは含水エタノール中酢酸ナトリウムと加温する常法、またビリジン中で加温したり、室温でも放置期間が短かい場合には油状となり結晶化できなかった。元素分析値(括弧内は計算値)C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, N 18.54%(18.48%)  
2,8-ジメチル-5-ノナノンセミカルバゾン。上例と同様に反応させたのちメタノールより再結晶する。m.p. 79~80°C。元素分析値(括弧内は計算値)C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, N 18.42%(18.48%)。

終りに本研究に際し終始、御厚情、御指導を賜った富山工業高等専門学校長・野路末吉博士、並びに本学教授・広岡脩二博士に感謝致します。

### 文献

- 1) E. Peligot, Ann. 12, 40 (1834)
- 2) Senderens, Ann-Chim., (8) 28, 243 (1913)
- 3) S. Swann, E. G. Appel, S. S. Kistler, Ind. Eng. Chem., 26, 1014 (1934)
- 4) D. A. Shirley, Organic Reaction, 8, 28-58 (1954)
- 5) R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds (1956) p. 316
- 6) A. D. Petrov, E. P. Kaplan, Izvest., Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 1949, 539 (C. A. 44, 1887f (1950))
- 7) O. Neunhoeffer, Ann., 509, 115 (1934) (C. A. 28, 3385, (1953))
- 8) C. R. Hauser, W. J. Humphlett, J. Org. Chem., 15, 359 (1950)
- 9) Gilman-zoellner, J. Am. Chem. Soc. 53, 1945 (1931)
- 10) V. Meyer, Ber. 30, 1941 (1897)
- 11) C. M. Hill, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc. 75, 2765 (1953)
- 11) N. D. Zelinsky, W. Gawerzowskaja, Ber. 60, 714 (1927)